

ÜBER DIE TRENNLEISTUNGEN DES
KOLONNENKRISTALLISIERENS
(Auszug)

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

1961

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Sigrid Rössler
aus Leipzig

ÜBER DIE TRENNLEISTUNGEN DES
KOLONNENKRISTALLISIERENS
(Auszug)

Inauguraldissertation

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Sigrid Rössler
aus Leipzig



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548813_0018

Als Denkmal zum Gedächtnis
von dem Heldenkämpfer
der Freiheit, dem
Bruder Klaus Rössler

Meinem lieben, im Juni 1961 verstorbenen
Bruder Klaus Rössler gewidmet.



Tag der amtlichen Zählung: 15. Februar 1961
Bonn, Universitätsbibliothek Dr. H. Rössler
Verantwortlicher: Bibliothekar Dr. H. Rössler
Verantwortlicher: Bibliothekar Dr. H. Rössler

Beide Exemplare im Juli 1887 verzeichnet
Hofen & Co. Leipzig



Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 1961

Dekan: Universitätsprofessor Dr. H. VOLZ

Berichterstatter: Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. HESSE

Herrn Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT
danke ich herzlich für seine wertvollen Anregungen
und Ratschläge zu dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie
des Kaiser-Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung
in der Zeit vom November 1933 bis Februar 1934 und vom
Mai 1934 bis Mai 1935 ausgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, der "Max-Buchner-Stiftung" und dem Bundes-Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für finanzielle Unterstützung.

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen-Nürnberg in der Zeit von November 1959 bis Februar 1960 und von Mai 1960 bis Mai 1961 ausgeführt.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
Zusammenfassung	1
Theoretischer Teil	2
1 Einleitung	2
2 Das Kolonnenkristallisieren	3
21 Grundlagen	3
22 Ermittlung der "theoretischen Stufenzahl"	4
23 Berechnung des Trennfaktors	6
24 Die Wärmeleitung beim Kolonnenkristallisieren .	6
25 Die Versuchszeit beim Kolonnenkristallisieren .	7
26 Reinigung verschiedener Substanzen	7
3 Die Bestimmung der theoretischen Stufenzahl und ihre Verbesserung beim Kolonnenkristallisieren . .	8
31 Das Mischkristallsystem Stearylalkohol - Cetylalkohol	8
32 Trennung von Naphthalin und β -Naphthol durch Kolonnenkristallisation	13
33 Trennung von Dibenzyl - Azobenzol - Mischungen	14
34 Das Mischkristallsystem Stilben - Azobenzol . .	15
35 Das Mischkristallsystem Stilben - Tolan	17
36 Das eutektische System Benzoesäure - Azobenzol	18
Experimenteller Teil	19
E 1 Die Kristallisationskolonne	19
E 11 Herstellung der Apparatur	20
E 12 Füllung der Kolonne	21
E 13 Entleerung der Kolonne	21
E 2 Der Antrieb der Spirale	22
E 3 Herstellung verschiedener Heizungen	22
E 4 Die Bestimmung der Schmelzpunkte	23
E 5 Herstellung der Kontaktpräparate	24
E 6 Bestimmung der Liquiduskurve	24
E 7 Bestimmung der Soliduskurve	24
E 8 UV-Messungen von Azobenzol, Stilben und Tolan .	25

Zusammenfassung

Die optimalen Versuchsbedingungen der Kolonnenkristallisation ermittelten wir mit Hilfe der Testsubstanzen Fluoren, Stearyl- und Cetylalkohol.

Die theoretischen Stufenzahlen der verwendeten Kolonnen wurden experimentell durch die Trennung von Mischkristallsystemen bestimmt. Am Mischkristallsystem Stearyl-Cetylalkohol untersuchten wir die Verbesserungsmöglichkeiten der theoretischen Stufenzahl. Den Trennfaktor errechneten wir für die Gleichgewichtsdiagramme Stearyl-Cetylalkohol, Naphthalin- β -Naphthol und Stilben - Azobenzol.

Die Trennergebnisse dieser Mischkristallsysteme wurden teilweise durch UV-spektrometrische Messungen der erhaltenen Gemische nachgeprüft.

Mehrere organische Substanzen reinigten wir durch Kolonnenkristallisation.

T H E O R E T I S C H E R T E I L

1 Einleitung

Die heute allgemein angewendeten Trenn- oder Reinigungs- verfahren, die auf den im Phasengleichgewicht fest-flüssig auftretenden Unterschieden der Zusammensetzung beider Pha- sen basieren, beschränken sich zum überwiegenden Teil auf die Umkristallisation aus Lösungsmitteln. Daneben hat das teilweise Ausfrieren von flüssigen oder verflüssigten Stoffgemischen einige Bedeutung erlangt. Sehr viele Stoffe konnten durch die verschiedenen Arten der Chromatographie getrennt oder gereinigt werden, wobei stets verschiedene Trägersubstanzen zur Anwendung kommen.

Dem gegenüber zu stellen sind die Reinigungsverfahren, die trägerlos durchgeführt werden. Da ist zunächst das von PFANN 1) für die Höchstreinigung von Metallen aufgegriffene Zonenschmelzverfahren zu nennen, das inzwischen auch für organische Substanzen ausgearbeitet wurde 2).

Als weitere trägerlose Reinigungsmethode ist das Normale Erstarren zu nennen, das besonders auf Systeme angewandt wird, aus deren Schmelzen sich die reinen Stoffe abscheiden 3).

In der hier vorliegenden Arbeit wird die Methode der Kolon- nenkristallisation näher untersucht, die das zur Gegen- stromdestillation analoge Verfahren darstellt 4).

2 Das Kolonnenkristallisieren

21 Grundlagen

Die Kolonnenkristallisation stellt ein Verfahren zur Reinigung von organischen Substanzen dar, die sich in der Schmelze nicht zersetzen.

Wie schon beschrieben 4), besteht die Versuchsanordnung aus zwei ineinander geschobenen, feststehenden Glasrohren, in deren Zwischenraum sich die Substanz und eine Spirale befindet. Durch eine Heizdrahtwicklung am unteren Kolonnenende wird dem System Wärmeenergie zugeführt und die Kristalle des Kristallbreis der Kolonne schmelzen an dieser Stelle im Rohr. Gleichzeitig wird die Spirale durch einen Motor in Bewegung versetzt, wodurch die am Kopf der Kolonne gebildeten Kristalle nach dem unteren Kolonnenende transportiert werden. Dem Prozeß muß demnach einmal Wärmeenergie zum Aufschmelzen der Kristalle und zum anderen mechanische Energie zugeführt werden, um einen reibungslosen Kristalltransport zu erzielen. Dann erst ist die Kolonne in der Lage, die Trennarbeit zu leisten. Wie die später aufgeführten Versuche zeigen, ist der erreichte Trenneffekt je nach den gewählten Versuchsbedingungen unterschiedlich. Die wichtigste Bedingung für eine gute Trennleistung ist die Wärmeleitung, dann folgen ausreichende Versuchszeit und die Drehzahlgeschwindigkeit der Spirale. Bei der Gegenstromdestillation liegen ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Gegenstromkristallisation. Beim ersten Verfahren liegen die Phasen flüssig und gasförmig vor. Der Stoffaustausch findet in horizontaler Richtung durch Diffusion statt und die Phasentrennung in vertikaler Richtung durch einen Gegenstrom der flüssigen und gasförmigen Phase. Bei der Kolonnenkristallisation sind die beiden Phasen fest und flüs-

sie, so daß sich etwas andere Erscheinungen ergeben als bei der Destillation.

Eine Diffusion in horizontaler Richtung findet so gut wie nicht statt. Demnach beruht die Trennwirkung nur a) auf der Trennung der beiden Phasen: Die Kristalle werden mechanisch nach dem unteren Kolonnenende bewegt, aufgeschmolzen und die entstandene Schmelze strömt durch den Kristallbrei nach dem oberen Kolonnenende, wo sie wieder kristallisiert, b) auf dem höheren Ordnungszustand bei der Kristallisation.

Die Schmelze ändert dabei ihre Zusammensetzung, indem sich die niedriger schmelzende Stoffkomponente in ihr anreichert.

22 Ermittlung der "theoretischen Stufenzahl"

Die "theoretische Stufe" ist ein Maß für Konzentrationsänderungen und baut sich aus den Konzentrationsunterschieden zwischen Flüssigkeit und Kristallisat beim Gleichgewicht auf. Die Konzentrationsunterschiede im Gleichgewicht sind je nach dem Stoffpaar und je nach der Kristallzusammensetzung verschieden groß. Da aber zu jeder Konzentration eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration der anderen Phase gehört, kann man diesen Konzentrationsunterschied als Meßgröße benutzen und nennt sie "theoretische Stufe".

Jede theoretische Stufe hat einen Trennfaktor β , der sich aus den Molenbrüchen der einzelnen Stoffkomponenten zwischen den Phasen fest und flüssig errechnen läßt.

y_A' sei der Molenbruch der niedriger schmelzenden Komponente A in der Schmelze und y_A der Molenbruch der niedriger schmelzenden Komponente A im Kristall. Es gilt zwischen ihnen und dem Trennfaktor β folgende Beziehung:

$$\frac{y_A'}{1-y_A'} = \beta \frac{y_A}{1-y_A}$$

Diese Gleichung sagt aus, daß während des Schmelzgleichgewichts in einer Kolonne (mit einer theoretischen Stufe) das Verhältnis der niedriger schmelzenden Komponente A zur höher schmelzenden Komponente B in der Schmelze β -mal so groß ist wie im Kristall.

Wird nun das bei diesem Vorgang entstandene Kristallinat wieder in das Schmelzgleichgewicht gebracht, so ist auch wieder die obige Gleichung gültig. Bei n solchen hintereinander geschalteten elementaren Schmelz- und Kristallisationsvorgängen ist dann das Verhältnis der niedriger schmelzenden Komponente A zur höher schmelzenden Komponente B in der Schmelze der " n "-ten Stufe gleich dem β^n -fachen Konzentrationsverhältnis der 1. Stufe.

Die Aufeinanderfolge der y - und y' -Werte in den hintereinander geschalteten Stufen wird nach Mc CABE-THIELE 5) durch die Zick-zacklinie zwischen der Gleichgewichtskurve und der 45° -Linie anschaulich gemacht. Die Anzahl der einzelnen Stufen im Gleichgewichtsdiagramm ergibt die "theoretische Stufenzahl". Für unsere Versuche zur Trennung von Mischkristallsystemen und zur Bestimmung der "theoretischen Stufenzahl" verfahren wir auf folgende Weise:

- 1.) Die beiden Stoffkomponenten reinigten wir getrennt durch Kolonnenkristallisation.
- 2.) Vom jeweiligen Mischkristallsystem wurde das Schmelzdiagramm aufgenommen, aus diesem die einzelnen Werte für das Gleichgewichtsdiagramm entnommen und beide gezeichnet.
- 3.) Ein Substanzgemisch bekannter Zusammensetzung, das Mischkristalle bildet, wurde durch Kolonnenkristallisation getrennt und die Schmelzpunkte am Kopf und Boden der Kolonne bestimmt.
- 4.) Diese trugen wir in das entsprechende Gleichgewichtsdiagramm ein und ermittelten graphisch die Trennstufen.

23 Berechnung des Trennfaktors β

Der Trennfaktor β ist im idealen Gleichgewichtsdiagramm überall konstant. Praktisch weicht er aber davon etwas ab. Um ihn annähernd zu berechnen, bedient man sich des y_A' -Wertes der 1. Stufe und des y_A' -Wertes der (z. B.) 4. Stufe, bei $n = 4$, eines Gleichgewichtsdiagramms. Es gilt dann folgende Beziehung:

$$\beta^n = \left(\frac{y_A'}{1-y_A'} \right)_n \cdot \left(\frac{1-y_A'}{y_A'} \right)_1$$

Außerdem läßt sich für jeden Punkt im Gleichgewichtsdiagramm der Trennfaktor berechnen. (Aus den jeweiligen y' - und y -Werten).

Auf der 45°-Linie im Gleichgewichtsdiagramm ist $\beta = 1$.

24 Die Wärmeführung beim Kolonnenkristallisieren

Auch für die Kolonnenkristallisation hat sich die adiabatische Wärmeführung am besten bewährt. In zweiter Linie ist auch eine Gefälleheizung entlang der Kolonne günstig, da man gegenüber der adiabatischen Arbeitsweise den Vorteil hat, die Vorgänge, z. B. den Kristalltransport in der Kolonne, gut beobachten zu können. Den Temperaturgradienten zwischen den Kolonnenenden muß man so wählen, wie es das Schmelzdiagramm der beiden zu trennenden Substanzen erfordert. Bei der Trennung von Stearyl- und Cetylalkohol beträgt die Temperaturdifferenz nach dem Schmelzdiagramm zwischen Minimum und reinem Stearylalkohol nur 9,6° C. Es genügt deshalb, bei adiabatischer Arbeitsweise, am oberen Kolonnenende nach der Isolierung eine Kühlzone freizulassen, wobei die Lufttemperatur des Arbeitsraumes be-

reits für ausreichende Abkühlung sorgt.

In einigen Fällen führte diese Luftkühlung zu einem vollständigen Erstarren der Schmelze, so daß durch eine Innenheizung partiell wieder etwas Wärme zugeführt werden mußte. Bei der Trennung von Stilben und Tolan dagegen, wo die Temperaturdifferenz 63°C beträgt, mußte eine mit Wasser durchflossene Kühlspirale aus dünnen Kupferrohren für die Kühlung am oberen Kolonnenende sorgen.

Bei der Trennung des Eutektikum-Gemisches von Benzoesäure und Azobenzol im Mischungsverhältnis 20:1 reichte auch die Kühlung der Kühlspirale nicht aus, um den geforderten Temperaturunterschied von 65°C zwischen den Kolonnenenden zu erreichen und eine Abscheidung des Eutektikums am oberen Kolonnenende zu erhalten, da auch das Mischungsverhältnis zweier Komponenten die Wärmeleitung beeinflusst. Ebenfalls spielt der Kolonnenbau (Zahl der Trennstufen) eine Rolle bei der Wahl des Temperaturgradienten zwischen den Kolonnenenden.

25 Die Versuchszeit beim Kolonnenkristallisieren

Die Versuchszeit ist in erster Linie abhängig von der Wärmeleitung und zweitens von der Zusammensetzung des zu reinigenden Gemisches. Bei der Anreicherung einer Komponente eines Mischkristallsystems im Verhältnis 1:1 war eine Mindestversuchszeit von 1 h nötig. (Bei adiabatischer Wärmeleitung oder Gefälleheizung). Meistens setzten wir jedoch 2 - maximal 3 Stunden an.

26 Reinigung verschiedener Substanzen

Durch Kolonnenkristallisation reinigten wir Fluoren, Stearylalkohol, Cetylalkohol, Myristinsäure, Benzophenon, Naphthalin,

β -Naphthol, Phenol, Dibenzyl, Azobenzol, Stilben und Benzoesäure.

Von jedem Versuch entnahmen wir entlang der Kolonne im Abstand von 1 - 2 cm etwas Substanz und stellten die jeweiligen Schmelzpunkte fest, die wir graphisch auftrugen. So erhielten wir Schmelzpunktskurven, d. h. die Kolonnenlänge in Abhängigkeit von der Temperatur.

3 Die Bestimmung der Theoretischen Stufenzahl und ihre Verbesserung beim Kolonnenkristallisieren

31 Das Mischkristallsystem Stearylalkohol - Cetylalkohol

Im Anschluß an die vorhergehenden Versuche bestimmten wir die "theoretische Stufenzahl" der Kristallisationskolonne, wozu ein genau gemessenes Schmelzdiagramm zweier Substanzen, z. B. Stearyl- und Cetylalkohol, die lückenlose Mischkristalle bilden, erforderlich ist.

Nach A. KOFLER 6) kann man durch Herstellung eines Kontaktpräparats feststellen, welche Art Verbindung zwei Stoffe miteinander eingehen, ob sie Mischkristalle oder ein Eutektikum bilden. Wir erhielten für ein Stearyl- Cetylalkohol-Gemisch ein Kontaktpräparat mit einem Minimum von 87 % Stearylalkohol und 13 % Cetylalkohol bei einem Schmp. von $48,5^{\circ}$ C.

Anschließend stellten wir ein Schmelzdiagramm der beiden Alkohole her, was dem von SMITH 7) gefundenen entspricht. Die Liquidus- und Soliduskurve erhielten wir nach der von VETTER 8) beschriebenen Methode, wobei die Soliduskurve durch Zonenschmelzen einzelner Mischungen und der anschließenden Schmelzpunktsbestimmung der Erstkristallisate gewonnen wurde.

Für die Bestimmung der Stufenzahl verwendeten wir Mischungen von Stearyl- und Cetylalkohol im Verhältnis 1:1 und 3:2. Wir

erhielten dabei am oberen Kolonnenende die Minimum-Zusammensetzung von 87 % Cetylalkohol und 13 % Stearylalkohol und am unteren Kolonnenende Stearylalkohol.

Zur Aufstellung des Gleichgewichtsdiagramms von Cetylalkohol und Stearylalkohol bedienen wir uns der aus dem Schmelzdiagramm entnommenen Cetylalkohol-Konzentrationen der Liquidus- und Soliduskurve wie folgende Tabelle zeigt:

Cetylalkohol - Konzentrationen

Liquiduskurve (in d. Schmelze)	Soliduskurve (im Kristall)	Trennfaktor (berechnet aus den y_C' und y_C Werten)
$y_C' \cdot 10$	$y_C \cdot 10$	
1	0,63	1,65
2	1,15	1,70
3	2,07	1,65
4	2,88	1,65
5	3,73	1,68
6	4,76	1,65
7	5,90	1,62
8	7,09	1,65
8,7	8,70 (Minimum)	1,00
9	-	-

Bei 87 % Cetylalkohol schneidet die Gleichgewichtskurve die 45°-Linie, der Trennfaktor ist = 1, während er sonst durchschnittlich bei 1,65 liegt.

Zur Bestimmung der "theoretischen Stufenzahl" werden die aus den Schmelzpunkten an den Kolonnenenden ermittelten Cetylalkohol-Konzentrationen in das Gleichgewichtsdiagramm eingetragen und die Punkte durch Zick-zacklinien zwischen 45°-Linie und Gleichgewichtskurve verbunden.

Für die folgenden Versuche verwendeten wir stets ein Gemisch von insgesamt 10 - 15 g Stearyl- und Cetylalkohol im Verhält-

nis 1:1. Das Kolonnenrohr hatte eine Länge von 20 - 25 cm und einen $\varnothing$ von 12 - 13 mm. Die Spiralen hatten entweder einen quadratischen oder einen runden Draht-Querschnitt von 2 mm. Die Versuche führten wir unter adiabatischen Bedingungen durch, d. h., der mittlere Teil der Kolonne wurde entweder mit einem Isoliermaterial oder an Stelle eines solchen mit einem zweiten, besonders geheizten Glasrohr umgeben. Bei einer Versuchszeit von 2 Stdn., einer Drehzahlgeschwindigkeit von 120 U/min erhielten wir nur eine Trennstufenzahl von 2,2. Es ergab sich, daß für die Trennung von Stearyl- und Cetylalkohol eine niedrigere Drehzahlgeschwindigkeit gewählt werden muß, da dann auch der Gegenstrom in der Kolonne langsamer wird.

Es kam für die folgenden Versuchsreihen ein stufenlos regelbarer Getriebemotor mit niedrigen und konstanten Umdrehungsgeschwindigkeiten zur Anwendung, wobei wir nur bei adiabatischer Wärmeführung optimale Ergebnisse erzielten.

Zur Vermeidung der Wärmeströmung durch das Innenrohr brachten wir in diesem eine schwache Innenheizung an. Die erzielten Trennstufen liegen jedoch etwas unter den maximalen Trennstufen bei der adiabatischen Arbeitsweise.

Versuche mit Gefälleheizung

Adiabatische Wärmeführ.

Schmp. °C an d. Kolonnen unten	Schmp. °C an oben	Trenn- stufen- zahl	Vers. zeit in h	U/min	Trenn- stufen- zahl	Schmp. °C an d. Kolonnen E. unten	Schmp. °C an oben
57,0	50,0	7	2	35	8	57,0	49,2
56,5	49,0	7	2	75	8	56,0	48,5

Die maximal erreichte Trennstufenzahl 8, bei einer Kolonnenlänge von 20 cm ist durchaus befriedigend. Der günstigste Drehzahlbereich liegt demnach zwischen 35 und 75 U/min.

Die anschließende Versuchsreihe wurde unter adiabatischen Versuchsbedingungen mit konstanter Spiraldrehzahl durchgeführt. In den folgenden 6 Versuchen setzten wir die Spiraldrehzahl auf 33 U/min fest. Alle übrigen Versuchsbedingungen, wie z. B. Kolonnenlänge und Art der Spirale, wurden, wie oben beschrieben, beibehalten.

Vers.	Trennstufenzahl	Versuchszeit in h	Untere Heizung Spannung in V
1.)	6,5	0,75	0,5 - 1,3
2.)	8,0	1	1,8
3.)	8,0	2	1,8 - 2,0
4.)	8,0	3	1,8 - 2,0
5.)	8,0	4	1,8 - 2,0
6.)	8,0	5	1,8 - 2,0

Spiraldrehzahl: 33 U/min

Heizspannung für innere Heizung: 3,5 V, Widerstand: 8 Ω

Die Versuche der obigen Tabelle geben ein schönes Beispiel für die Einstellung eines Gleichgewichts während eines Kolonnenprozesses. Es wird gezeigt, daß sich bei exakten adiabatischen Bedingungen die höchste Trennstufenzahl bereits nach einer Stunde erreichen läßt. Bei weiterer Versuchsdauer ändert sich die Trennstufenzahl nicht mehr. Die Kolonne befindet sich demnach im Gleichgewicht.

Werden die adiabatischen Versuchsbedingungen nicht genau eingehalten, sei es, daß eine Innenheizung dem oberen Kolonnenende zusätzliche Wärme zuführt, die durch die Kühlung des Außenrohres nicht kompensiert wird oder sei es, daß die Kühlzone zu schmal gewählt wurde, so stellt sich

das Gleichgewicht in der Kolonne erst sehr viel später ein. Die Stufenzahl ist nun abhängig von der Kolonnenlänge. Bei Verwendung von Kolonnen mit annähernd gleichem Querschnitt ist die Höhe einer "theoretischen Stufe" bei gleichen Versuchsbedingungen konstant. (HETP = height equivalent to a theoretical plate).

Unter HETP versteht man einen kleinen Teilabschnitt in einer Kolonne, auf dessen Länge sich der Konzentrationsunterschied zweier Stoffe zwischen Schmelze und Kristallinat um einen Gleichgewichtsschritt verändert hat.

Für die Länge L einer Kolonne und ihre Trennstufenzahl n gilt folgende Beziehung:

$$\text{HETP} = \frac{L}{n}$$

Nach diesen theoretischen Überlegungen müßte sich also bei Verdopplung der Kolonnenlänge auch die Trennstufenzahl verdoppeln, wenn man unter gleichen Bedingungen arbeitet. Wir erhielten bei adiabatischen Versuchsbedingungen und unter totalem Rücklauf bei einer Kolonnenlänge von 20 cm eine Trennstufenzahl 8. Folglich müßten wir bei einer Kolonnenlänge von 40 cm 16 Trennstufen erhalten.

Mit folgendem Versuch konnten wir diese theoretischen Überlegungen experimentell bestätigen:

In einer Kolonne von 45 cm Länge und mit einem ϕ von 1,6 cm kolonnenkristallisierten wir 30 g eines Gemisches von Stearyl- und Cetylalkohol im Verhältnis 3:2.

Wir erhielten bei einer Versuchszeit von 1,5 Stdn. und einer Drehzahlgeschwindigkeit von 75 U/min 17 Trennstufen.

Wir konnten damit bestätigen, daß L/n konstant ist und

$$\text{HETP} = 2,6 - 2,8$$

32 Trennung von Naphthalin und β -Naphthol durch Kolonnenkristallisation

Wir verwendeten durch Kolonnenkristallisation gereinigtes Naphthalin und β -Naphthol, wobei letzteres vor der Kolonnenkristallisation sublimiert wurde. Zunächst stellten wir wieder ein Kontaktpräparat her. Nach A. KOFLER 9) liegt beim System Naphthalin - β -Naphthol echte Mischkristallbildung vor, obwohl β -Naphthol in zwei Modifikationen auftritt. Es stellen die beiden Modifikationen des β -Naphthols einen Grenzfall zwischen enantiotropen und monotropen Formen dar, bei dem der Umwandlungspunkt von Modifikation I in II mit dem gemeinsamen Schmelzpunkt der beiden Modifikationen zusammenfällt.

Um die Punkte des Erstkristallisats der einzelnen Mischungen zu erhalten und daraus die Soliduskurve zu bestimmen, sind die einzelnen Mischungen von Naphthalin und β -Naphthol im Verhältnis 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, usw. wieder in der Mikroapparatur zonengeschmolzen worden. Auch hier machte sich die starke Sublimation der beiden Substanzen bemerkbar, so daß wir in die Zonenschmelzröhrchen Silikonstopfen als Pufferung einschmolzen. 10)

Von Naphthalin und β -Naphthol wurde ebenfalls ein Schmelzdiagramm aufgenommen und aus diesem die Werte für das Gleichgewichtsdiagramm entnommen. Anschließend kolonnenkristallisierten wir in mehreren Versuchen Gemische von Naphthalin und β -Naphthol im Verhältnis 8:2 und 6:4. Im ersten Fall erhielten wir eine Trennstufenzahl von 7, bei einer Kolonnenlänge von 20 cm und einer Gefälleaußenheizung, Die maximal erreichte Trennstufenzahl betrug 16, die wir mit einer Kolonne der Länge 50 cm erhielten. Der Trennfaktor liegt fast konstant bei 2, 33.

Die Versuchszeiten betrugen bei allen Versuchen 2 Stdn. und die Drehzahlgeschwindigkeiten lagen zwischen 60 und 75 U/min.

33 Trennung von Dibenzyl-Azobenzol Mischungen

Von diesem Mischkristallsystem wurde wieder ein Kontaktpräparat hergestellt und ein Schmelzdiagramm aufgenommen, wobei sich zeigte, daß die beiden Substanzen eine Mischkristallreihe mit Minimum und Mischungslücke bilden. Als wir nämlich eine Mischung mit 20 % Azobenzolgehalt zur Ermittlung des Erstkristallisats in der Mikrozonenschmelzapparatur zonen-schmolzen, trat Entmischung bei 53°C, dem Schmelzpunkt des reinen Dibenzyls, ein.

Um das Minimum des Schmelzdiagramms von Dibenzyl und Azobenzol durch Kolonnenkristallisieren zu bestimmen, gingen wir von einem Mischungsverhältnis aus, das dem Minimumgemisch nahe liegen mußte. 40 g eines Gemisches von Dibenzyl und Azobenzol (im Verhältnis 1:3) wurden in 2 - 3 Stdn. in einer 50 cm langen Kolonne fraktioniert kristallisiert. Der Versuch wurde unter adiabatischen Bedingungen mit einer Drehzahlgeschwindigkeit von 30 U/min durchgeführt. (Heizspannung 3,5 - 4 V. R = 8 Ohm).

Die Zusammensetzung des Minimumgemisches mit dem Schmp. 42,5°C ist optisch mit Hilfe der bekannten UV-Absorption von Azobenzol bei 444 mμ bestimmt worden.

Dibenzyl absorbiert bei 444 mμ nicht.

Aus den Extinktionswerten des Minimumgemisches E_2 und von reinem Azobenzol E_1 in Cyclohexan ergibt sich folgende

Beziehung: c_1 = Konzentration des reinen Azobenzols

c_2 = Konzentration des Azobenzols im Gemisch mit
Dibenzyl (Minimumgemisch)

$$\log c_2 = \log E_2 + \log c_1 - \log E_1$$

$$\log c_2 = \log 0,241 + \log 0,3 - \log 1,027$$

$$c_2 = 0,07 \text{ g} = 23,47 \%$$

Das Minimumgemisch von Dibenzyl-Azobenzol vom Schmp. 42,5°C enthält 23,5 % Azobenzol. Diesen Wert trugen wir in das Schmelzdiagramm von Dibenzyl und Azobenzol ein.

34 Das Mischkristallsystem Stilben - Azobenzol

Stilben und Azobenzol bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Minimums- oder Maximumsbildung. Für die Bestimmung der "theoretischen Stufenzahl" war es wieder notwendig, ein exaktes Schmelzdiagramm aufzunehmen.

Es wurde Stilben vom Schmp. 124 - 125°C verwendet, wovon 40 g in einer 46 cm langen Kolonne unter adiabatischen Versuchsbedingungen eine Std. lang mit einer Drehzahlgeschwindigkeit von 35 U/min kolonnenkristallisiert wurden. Auf 35 cm Kolonnenlänge konnten wir Stilben vom konstanten Schmp. 125,5°C gewinnen. Vergleichsweise reinigten wir Stilben durch Zonenschmelzen 11). Das zugeschmolzene Glasrohr wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 mm pro Std. durch die Zonenschmelzapparatur gezogen. Nach dem Durchgang von 12 Heizzonen konnten wir aus 35 g Rohprodukt 30 g reines Stilben vom Schmp. 125,5°C erhalten.

Anschließend nahmen wir wieder ein Schmelz - und Gleichgewichtsdiagramm auf und stellten ein Kontaktpräparat her. Eine Tabelle gibt die dazu benötigten Azobenzol-Konzentrationen der Liquidus - und Soliduskurve wieder.

<u>Azobenzol-Konzentrationen</u>		
Liquiduskurve (in d. Schmelze) $y_A' \cdot 10$	Soliduskurve (im Kristall) $y_A \cdot 10$	Trennfaktor β (errechnet aus d. y_A' u. y_A Werten)
1	0,24	4,5
2	0,56	4,2
3	0,98	3,8
4	1,52	3,7
5	2,28	3,5
6	3,20	3,2
7	4,36	3,0
8	5,64	3,1
9	7,32	3,3

Die maximal zu erreichende Stufenzahl bei der Trennung von Stilben und Azobenzol beträgt 13.

Der Trennfaktor zwischen den Werten $y_A' = 0,06$ (1.Stufe) und $y_A' = 0,9$ (4.Stufe) bei einer Trennstufenzahl $n = 4$ liegt bei 3,45.

$$\left(\frac{y_A'}{1-y_A'} \right)_4 \cdot \left(\frac{1-y_A'}{y_A'} \right)_1 = \beta^n \quad \frac{0,9}{0,1} \cdot \frac{0,94}{0,06} = \beta^4$$

Eine Mischung im Verhältnis 1:1 von Stilben und Azobenzol wurde in einer Kolonne der Länge 51 cm in 2 Stdn. unter adiabatischen Versuchsbedingungen mit einer Spiraldrehzahl von 60-75 U/min kolonnenkristallisiert.

Die aus dem Schmelzdiagramm von Stilben und Azobenzol ermittelte Trennstufenzahl beträgt bei diesem Versuch 13. Aus der Schmelzpunktskurve erkennt man, daß sich am unteren Kolonnenende Stilben und am oberen Kolonnenende Azobenzol angereichert hat.

Durch UV-spektrometrische Messungen wurde der Gehalt von Azobenzol entlang der Kolonne bestimmt und mit dem aus dem Schmelzdiagramm ermittelten Azobenzolprozentgehalt verglichen. Stilben zeigt bei einer Wellenlänge von 444 - 446 m μ keine Absorption. Es scheint aber doch die Messungen der einzelnen Mischungen zu beeinflussen, denn die erhaltenen Werte weichen von denen, die aus dem Schmelzdiagramm ermittelt wurden, einige Male ab. Außerdem wurde beobachtet, daß die Absorption des Azobenzols einem Sättigungswert zustrebt, Wir ließen deshalb die Meßlösungen von Azobenzol in Cyclohexan etwas über 3 Stdn. stehen. Wenn wir so verfahren, erhielten wir übereinstimmende Ergebnisse.

Bei einer Kolonnenlänge von 48 cm erhielten wir durch Kolonnenkristallisation einen Schmp. von 69,4°C. Das entspricht etwa dem Schmp. des reinen Azobenzols, den wir mit 69,0°C bestimmt hatten. Nach dem Schmelzdiagramm von Stilben-Azobenzol beträgt der Gehalt an Azobenzol beim Schmp. 69,4°C 99,2 %. Außerdem entnahmen wir obiger Kolonne je 6 mal 3,0 mg,

lösten diese in je 10 ccm Cyclohexan und bestimmten nach 3 Stdn. die Absorption E zu 1,025, was einem Gehalt von 99,3 % Azobenzol entsprach.

Die folgende Tabelle gibt die einzelnen Mischungen innerhalb der Kolonne mit ihren dazugehörenden Schmelzpunkten, den jeweils abgelesenen Extinktionen und den aus dem Schmelzdiagramm und aus der UV-Messung ermittelten Prozentgehalte von Azobenzol wieder.

c = 0,3 g / Ltr.				
Kolonnen- länge (cm)	Schmp. °C	E = abgel. Extinkt.	% Azobenzol Diagramm	UV-Mess.
3	125,5	0,000	0,0	0,0
6	125,4		0,1	
9	125,4		0,1	
12	125,0		0,4	
15	124,7	0,010	1,0	1,0
18	124,2	0,014	1,5	1,4
21	119,6		18,8	
24	115,0	0,385	32,4	37,5
27	107,4	0,493	49,0	48,01
30	96,2	0,689	68,0	67,12
33	80,5	0,849	82,4	82,75
36	74,6		91,2	
39	71,8	0,972	95,4	94,7
42	70,5	0,988	97,4	96,2
45	70,0		98,4	
48	69,4	1,025	99,2	99,3
51	66,0			

35 Das Mischkristallsystem Stilben - Tolan

Dieses ist dem eben behandelten Mischkristallsystem von

Stilben und Azobenzol sehr ähnlich, wie das Kontaktpräparat zeigte. Beide Systeme bilden lückenlose Mischkristalle, während das Mischkristallsystem von Stilben und Dibenzyl, von dem wir vergleichsweise auch ein Kontaktpräparat aufnahmen, eine Mischungslücke von 3 - 95 % Stilben aufweist 12). Aus diesem Grund verwendeten wir das Mischkristallsystem von Stilben und Dibenzyl nicht zur Bestimmung der "theoretischen Stufenzahl".

Vom Mischkristallsystem Stilben - Tolan wurde wieder ein Schmelzdiagramm aufgenommen. Die Trennung von 30 g Stilben und 8,5 g Tolan durch Kolonnenkristallisation wurde in einer Kolonne von 54 cm Länge in 3 Std. mit einer Drehzahlgeschwindigkeit von 30 U/min durchgeführt. Das Mischungsverhältnis betrug 77,9 Stilben und 22,1 Tolan. Anschließend konnten wir aus dem Schmelzdiagramm von Stilben und Tolan eine Trennstufenzahl von 13 Stufen ermitteln, was für die Trennung von diesen beiden Substanzen bei totalem Rücklauf genügte. Die Zusammensetzung des Gemisches entlang der Kolonne wurde UV-spektrometrisch bestimmt. Dabei war es günstig, eine Wellenlänge zu wählen, bei der Stilben eine hohe Absorption hat und Tolan eine geringe. Eine 2. Messung wurde bei einer Wellenlänge vorgenommen, bei der beide Stoffe etwa die gleiche Absorption haben. Wir erhielten 99,6 % reines Stilben.

36 Das eutektische System Benzoesäure - Azobenzol

Bei 58°C erstarren Benzoesäure und Azobenzol gemeinsam als mikrokristallines Gefüge mit konstanter Zusammensetzung. Bei der Kolonnenkristallisation hat man mehrere Trennstufen zur Verfügung und deshalb mußten sich eutektische System gut trennen lassen. Das ist auch der Fall, nur erhält man das Eutektikum nicht in einer scharfen Zone, sondern den reinen Stoff und ein Gemisch von A oder B mit Eutektikum, dessen

Schmelztemperatur über der des Eutektikums liegt. Für die Trennung des eutektischen Systems Benzoesäure - Azobenzol wurden vorher gereinigte Substanzen verwendet. Die für diesen Versuch benötigte Benzoesäure wurde einmal durch Kolonnenkristallisation und einmal durch Zonenschmelzen gereinigt.

Es wurde wieder ein Schmelzdiagramm aufgenommen und ein Kontaktpräparat hergestellt. Nun wurden 40 g Benzoesäure und 2 g Azobenzol vermischt und mit 30 U/min unter adiabatischen Bedingungen 2 h kolonnenkristallisiert. Wir erhielten reine Benzoesäure und ein Gemisch beider Substanzen.

EXPERIMENTELLER TEIL

E 1 Die Kristallisationskolonne

Die Apparatur, wie wir sie zu unseren Versuchen verwendeten, besteht aus zwei ineinandergeschobenen feststehenden Glasrohren. Im Ringspalt zwischen diesen Rohren befindet sich eine genau passende, mit einer Scheibe verbundene Spirale aus Permalloy. Das äußere Kolonnenrohr hatte folgende $\varnothing$: 10 mm, 12,5 mm, 16,0 mm und Längen von 15,0 cm bis 55 cm. Das Innenrohr besaß durchschnittlich den gleichen $\varnothing$ von 7,5 mm bis 8,5 mm. Nur bei Verwendung des Außenrohres mit einem $\varnothing$ von 10,0 mm wurde statt des Innenrohres ein Glasstab benutzt, dessen $\varnothing$ 3 - 4 mm betrug. Die Spirale wurde mit einer Scheibe verbunden, die eine über das zugleich als Welle dienende Innenrohr genau passende Bohrung erhielt. Die beiden Rohre wurden mit Stativklammern gut befestigt, und die Scheibe wird an einer mittels eines Treibriemens mit einem Motor gekoppelt.

oder durch ein Zahnkranzgetriebe an den Motor angeschlossen. Die bei niedriger schmelzenden Substanzen verwendete weiße Isolierung bestand aus Corblanit, einem festen Schaumstoff. Bei höher schmelzenden Verbindungen wurde entweder eine Gefäßleheizung entlang der Kolonne angebracht oder eine Isolierung aus Steinwolle verwendet.

Ein Regeltransformator lieferte den Strom für die verschiedenen Heizungsarten. Die Drehrichtung der Spirale wurde so gewählt, daß sie die Kristalle nach unten transportierte.

E 11 Herstellung der Apparatur

Für die Kolonnenrohre kann man bei niedrig schmelzenden Verbindungen gewöhnliches Glas verwenden. Sonst empfiehlt es sich, mit Jenaer Glasrohren zu arbeiten, da das Kolonnenrohr ziemlich großen Temperaturdifferenzen unterworfen ist. Die Rohre werden in die passenden Längen geschnitten und in der Gebläseflamme an einem Ende zugeschmolzen.

Die Spiralen müssen so auf einer Drehbank gewunden werden, daß ihr Außendurchmesser genau in das äußere Kolonnenrohr paßt. Stellt man als erstes die Spirale her, so müssen die Glasrohre dazu passend ausgesucht werden. Die Zahl der Windungen bei der Spirale sind abhängig von der Steigung und der Länge.

Wir haben Spiralen verwendet, deren Windungszahlen bei 12, 16, 20, 40, ja 85 - 90 lagen. Auch die Durchmesser und Drahtquerschnitte sind verschieden. Nach Fertigstellung der Spiralen werden diese mittels Schrauben an der Scheibe befestigt. Die Scheiben bestehen entweder aus Hartholz oder Leichtmetall und haben einen $\varnothing$ von 7 - 10 cm. Sie müssen an ihrem äußeren Rand tief eingeschnittene Kerben für den Keilriemen haben.

Wird für die Versuche ein kleiner Motor von nur etwa 30 Watt benötigt, so genügt es, diesen an einem Stativ zu befestigen. Bei der Verwendung unseres großen Getriebemotors, der das Gewicht von ca. 15 kg hatte, mußte dieser an einem Stinnes-Gerüst oder einer Wand angeschraubt werden.

E 12 Füllung der Kolonne

Die festen Substanzen werden in das äußere Kolonnenrohr gefüllt und die Kolonne wird auf einer Heizplatte oder in einer Flamme so lange erhitzt, bis die Substanz im Inneren des Rohres geschmolzen ist. Inzwischen wird die Spirale über das ihr als Welle dienende innere Rohr geschoben und Rohr mit der Spirale läßt man in die Schmelze gleiten, die dabei etwas erstarrt. Vor Beginn des Versuches muß die Substanz noch einmal aufgeschmolzen werden, dann wird die Spirale durch den Motor in Bewegung gesetzt, Erst wenn sich diese in der Schmelze reibungslos drehen kann, wird die Heizung am unteren Kolonnenende eingeschaltet und die Isolation am Rohr angebracht. Der Versuch kann beginnen.

E 13 Entleerung der Kolonne

Bei der Kolonnenkristallisation unter totalem Rücklauf wird weder Substanz während des Versuches zugeführt noch entnommen, so daß die Entleerung der Kolonne nach Beendigung des Versuches einige Schwierigkeiten bereitet. Da die Substanz sofort erstarrt, läßt sie sich mit Innenrohr und Spirale nicht ohne weiteres aus dem Kolonnenrohr herausziehen, es sei denn, wir erhitzen die ganze Kolonne möglichst rasch in einer Flamme nur so viel, daß die an der Rohrwand anhaftenden Kristalle gerade aufgeschmolzen wurden. Bei Kolonnenrohren mit einer Länge von über 25 cm war das nicht mehr möglich, da beim Herausziehen zu viel Substanz verloren ging und das Aufschmelzen nicht rasch und gleichmäßig genug vor sich gehen konnte. Hier blieb uns nur der eine Weg, das äußere Kolonnenrohr zu zerschlagen. In beiden Fällen hatten wir die Substanz genau so vorliegen, wie sie nach Beendigung des Versuches erstarrt war, nur daß das äußere Kolonnenrohr, der "Mantel" fehlte. Nachdem die

einzelnen Schmelzpunkte entlang der Kolonne in Abständen von einigen cm bestimmt worden waren, wurde die Substanz fraktionsweise von der Spirale abgetrennt und in kleinen Fläschchen aufgehoben. Die Spirale und das Innenrohr wurden sorgfältig gereinigt, ein neues äußeres Kolonnenrohr unten zugschmolzen und die Apparatur war wieder für den nächsten Versuch bereit.

E 2 Der Antrieb der Spirale

Der Spiralenantrieb mittels eines Treibriemens durch einen stufenlos regelbaren Getriebemotor (Drehzahlbereich 11 - 55 U/min) erwies sich als sehr günstig. Bei dieser Versuchsanordnung wurde die Spirale mit einer Schraube an einer Leichtmetallscheibe von 7 cm $\varnothing$ befestigt und diese mit einer gleichgroßen Metallscheibe, die auf der Achse des Motors angebracht war, durch einen Keilriemen (8 mm x 60 cm) verbunden. Um auch höhere Drehzahlen zu erreichen, arbeiteten wir mit einer zweiten Leichtmetallscheibe, deren $\varnothing$ etwa 13 - 14 cm betrug, und befestigten diese anstatt der kleinen Scheibe auf der Achse des Motors. Auf diese Art gelang es uns, die Drehzahl des Motors beliebig zu erhöhen, so daß wir nun einen Drehzahlbereich von 11 - 100 U/min zur Verfügung hatten. Bei diesem Spiralenantrieb konnten wir alle möglichen Substanzen in kurzen und langen Kolonnen kolonnenkristallisieren, da sich die Spirale auch in einem dichten Kristallbrei mit konstanter Geschwindigkeit drehte.

E 3 Herstellung verschiedener Heizungen

Die Innenheizung: Über einen Kupferdraht (Länge = 35 cm, $\varnothing$ = 1,5 mm) wurde ein dünnes, zur Isolierung dienendes Glasrohr-

chen geschoben. Ein Ende des Kupferdrahtes verlöteten wir mit einer Heizspirale, die über das Glasröhrchen in gleichmäßigen Windungen gewickelt worden war. Die freien Enden des Kupferdrahtes und der Heizspirale wurden mit je einer Kabelschnur verbunden. Die ganze Innenheizung hatte nur einen $\varnothing$ von 4,5 mm, so daß sie ohne weiteres in das innere Kolonnenrohr eingeschoben werden konnte.

Die Gefälleheizung: Am unteren Kolonnenende wurde mit Hilfe einer 5 mm breiten Kupferspange das eine Ende der Heizspirale befestigt. In Windungen wurde diese um die Kolonne gelegt, wobei die Windungszahl von unten nach oben abnahm. Am Kolonnenkopf wurde die Heizwicklung in der gleichen Weise befestigt wie unten.

E 4 Die Bestimmung der Schmelzpunkte

Etwas Substanz brachten wir zwischen einen Objektträger mit Deckglas und schmolzen die Substanz auf dem Heiztisch vollkommen durch, wobei darauf geachtet wurde, daß sich zwischen Objektträger und Deckglas ein Film der Schmelze bildete (Kontrolle durch das Mikroskop). Durch Abschalten der Heizung und vorsichtiges Anblasen des Präparats wurde die Schmelze zur Kristallisation gebracht. Bei ungleichmäßigem Kristallisieren schmolzen wir die Substanz bis auf einen Restkristall wieder auf und bestimmten den Punkt der primären Kristallisation. Stark sublimierende Substanzen wurden in ein halbes Raströhrchen gebracht, dieses auf eine Heizplatte gelegt und die Substanz im Inneren des Röhrchens durchgeschmolzen. Eine angewärmte Kapillare wurde in die Schmelze getaucht, so daß die Schmelze in der Kapillare hochstieg und in ihr erstarrte. Vorsichtig schmolzen wir die Kapillare zu und bestimmten den Schmelzpunkt unter dem Mikroskop in der Kapillare, die auf einem Objektträger auf dem Heiztisch lag und mit einem Deckgläschen bedeckt wurde.

E 5 Herstellung der Kontaktpräparate

Neben einem auf dem Objektträger liegenden Deckglas wurde eine geringe Menge der höher schmelzenden Substanz aufgeschmolzen und die Schmelze mit einem Glasfaden an den Rand des Deckglases gebracht. Nachdem die Schmelze genügend weit zwischen Deckglas und Objektträger eingezogen war, wurde abgekühlt. Neben der unter dem Deckgläschen erstarrten Masse wurde etwas von der niedriger schmelzenden Substanz gebracht und diese in der gleichen Weise aufgeschmolzen. Dabei floß sie im Kontakt mit der festen Front der bereits erstarrten Masse unter das Deckglas.

E 6 Bestimmung der Liquiduskurve

Zur Festlegung der Liquiduskurve der Mischkristalle wurden 9 Mischungen von je 10 mg (auf der Analysenwaage genau abgewogen) in den Gewichtsverhältnissen 9:1, 8:2 ... 1:9 hergestellt und auf dem zur Wägung benutzten Objektträger auf dem Heizblock durchgeschmolzen. Die einzelnen Schmelztropfen wurden mit einem Glasfaden zusammengeführt, die Schmelze durchmischt und ein Deckglas aufgelegt. Dieses wurde mehrmals hin und hergeschoben und gedreht, bis schließlich der Objektträger auf einen Kühlblock gelegt und abgeschreckt wurde. Nach dem Abheben des Deckgläschens, an dem nur Spuren des Gemisches hängen blieben, nahmen wir an 6 verschiedenen Stellen Schmelzpunktsproben.

E 7 Bestimmung der Soliduskurve

Die oben zur Bestimmung der Liquiduskurve verwendeten Gemische

wurden im Abstand der Heizzonen der Mikrozonenschmelzapparatur - 6 mm- in solcher Menge in ein Schmelzschiffchen eingeschmolzen, daß sie im Bereich der Heizungen vollständig durchschmolzen. Das Schiffchen wurde, nachdem es einige Zeit zum Konzentrationsaustausch in der Schmelze unbewegt in der Apparatur belassen worden war, mit der Geschwindigkeit $1/2$ mm/h ein kurzes Stück weiterbewegt, so daß jeder kleine Schmelzling gerade in die nächste Kühlung einwandern konnte. Nach raschem Herausziehen des Schiffchens entfernten wir unter dem Mikroskop von jedem Schmelzling am vorderen Ende das Erstkristallisat und bestimmten dessen Punkt der primären Kristallisation.

E 8 UV-Messungen von Azobenzol, Stilben und Tolan

Das für alle UV-Messungen verwendete Lösungsmittel war Cyclohexan. Wir ließen es zur Reinigung durch eine Säule, die zu $2/3$ mit Aluminiumoxyd und zu $1/3$ mit Kieselgel gefüllt war, laufen. In einem 10 ml Meßkölbchen wurden stets bei Messungen im sichtbaren Bereich etwa 3 mg Substanz eingewogen und mit 10 ml Cyclohexan aufgefüllt. Bei Messungen von einer Wellenlänge über 380 m μ wurde die so angesetzte Lösung nicht mehr verdünnt. Die Konzentration betrug demnach 0,3 g / Ltr. Bei Wellenlängen von 380 - 325 m μ setzten wir die Konzentration auf ein Zehntel herab, indem 1 ml der oben angesetzten Lösung in ein neues 10 ml Meßkölbchen abpipettiert und mit Cyclohexan aufgefüllt wurde.

Bei Wellenlängen von 210 - 325 m μ verwendeten wir nur noch Meßlösungen der Konzentration 0,003 g/Ltr. Die Lösungen wurden in Küvetten der Schichtdicke 1 cm gefüllt und im UV-Absorptionsgerät gegen das reine Lösungsmittel gemessen. Die Spaltöffnung für die Lichtquelle am UV-Meßgerät wurde dabei auf eine 100 %ige Absorption des Lösungsmittels eingestellt und die von diesem Wert abweichenden Extinktionen abgelesen. Der Logarith-

mus der molaren Extinktion errechnete sich dann nach folgender Formel:

$$\log_{m,E.} = \log E + M/c \cdot d$$

Die Konzentration wurde mit g/Ltr. eingesetzt.

d = Schichtdicke, M = Molekulargewicht.

Bei der UV-spektrometrischen Messung von Gemischen, wie Dibenzyl - Azobenzol, Azobenzol - Stilben und Stilben - Tolan verfahren wir genau so, wie bei der Messung der eben beschriebenen reinen Substanzen.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) W. G. PFANN, Zone melting, J. Wiley & Sons,
Inc., New York, London, 1958
- 2) H. SCHILDKNECHT, Z. f. analyt. Chemie, 181, 254 (1960)
- 3) F. SCHLEGELMILCH, Dissertation, Universität Erlangen, (1961)
- 4) H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, Angew. Chemie, 73, 612,
(1961)
- 5) W. L. MC CABE und E. W. THIELE, Ind. eng. Chem. 17,
605 (1925)
- 6) L. und A. KOFLER, Thermo-Mikro-Methoden, Verlag Chemie
GmbH., Weinheim/Bergstr. (1954)
- 7) CH. SMITH, J. chem. Soc., London, 802, (1931)
- 8) H. VETTER, Dissertation, Universität Erlangen, (1960)
- 9) A. KOFLER, B. 75, II 998 (1942)
- 10) H. SCHILDKNECHT und H. VETTER, Angew. Chemie, 73, 240 (1961)
- 11) U. HOPF, Dissertation, Universität Erlangen, (1961)
- 12) A. KOFLER, Z. f. physik. Chemie, 190, 341 (1942)

Lebenslauf

Am 17. Juli 1931 wurde ich, Sigrid Rössler, als erstes von vier Kindern des Rechtsanwalts Dr. Fritz Rössler und seiner Ehefrau Martina, geb. Seibt, in Leipzig geboren. Von 1938 bis 1941 besuchte ich die Volksschule, von 1941 bis 1949 die Oberschule in Leipzig. Nach bestandener Reifeprüfung begann ich in einem VEB-Betrieb im chemischen Labor meine Ausbildung als chemische Laborantin. Im März 1952 legte ich in Leipzig meine Laborantinnenprüfung ab und bewarb mich an der Universität zum Studium. Ich wurde jedoch abgelehnt. So bewarb ich mich im Sommer 1952 an der Freien Universität in West-Berlin für das Chemie-Studium, welches ich im Wintersemester 1952/53 dort beginnen konnte. Am 18. Juli 1956 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Zum Sommersemester 1957 siedelte ich an die Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen über. Hier legte ich am 10. Juli 1958 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab und fertigte unter der Leitung von Herrn Professor Dr. E. BUCHTA meine Diplomarbeit über α -(8-Äthyl-acenaphthenyl-3) o-nitrozimtsäure in der Zeit vom 1. Oktober 1958 bis 15. Juli 1959 an. Meine Dissertation begann ich anschließend unter der Leitung von Herrn Privatdozent Dr. H. SCHILDKNECHT.

